

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-306548
(43)Date of publication of application : 28.11.1997

(51)Int.CI. H01M 10/40
H01M 2/34

(21)Application number : 09-056300 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 11.03.1997 (72)Inventor : HASEBE HIROYUKI

(30)Priority

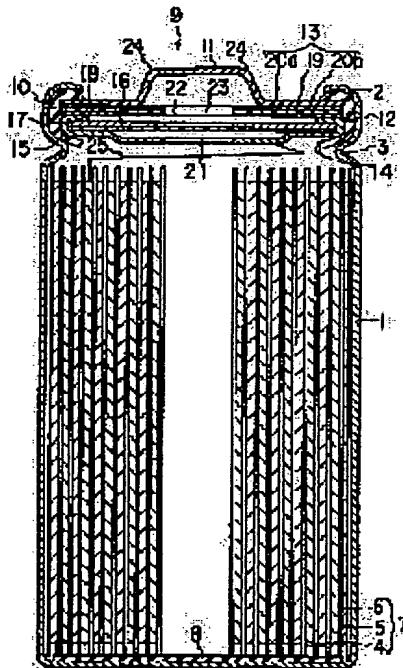
Priority number : 08 57969 Priority date : 14.03.1996 Priority country : JP

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery with improved safety in over charging, especially as high as 3C or higher by improving a PTC element.

SOLUTION: This non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a cathode 4 which absorbs and desorbs lithium ion, an anode 6 which absorbs and desorbs lithium ion, a non-aqueous electrolytic solution, and a PTC element 13 and the PTC element 13 is so made as to satisfy $50/P < R$ wherein R (m Ω) represents DC resistance at 25° C and P (Ah) represents the nominal capacity of the secondary battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306548

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40
2/34

識別記号

府内整理番号

F I
H 01 M 10/40
2/34

技術表示箇所
Z
A

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L. (全12頁)

(21)出願番号 特願平9-56300

(22)出願日 平成9年(1997)3月11日

(31)優先権主張番号 特願平8-57969

(32)優先日 平8(1996)3月14日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 長谷部 裕之

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

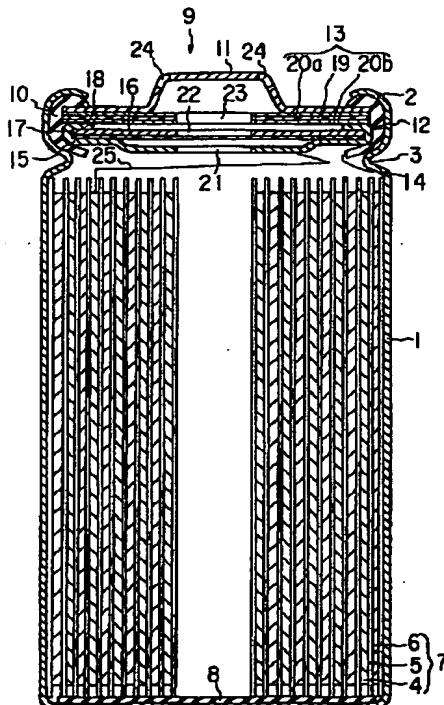
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 PTC素子を改良することにより、過充電、特に3C以上の過大電流での充電に対する安全性が向上された非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出する正極4と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極6と、非水電解液と、PTC素子13とを具備した非水電解液二次電池であって、前記PTC素子13は、25°Cにおける直流抵抗をR(mΩ)とし、前記二次電池の公称容量をP(Ah)とした際に、 $50/P < R$ を満足することを特徴とする非水電解液二次電池である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸収・放出する正極と、

リチウムイオンを吸収・放出する負極と、
非水電解液と、

PTC素子とを具備した非水電解液二次電池であって、前記PTC素子は、25℃における直流抵抗をR(mΩ)とし、前記二次電池の公称容量をP(Ah)とした際に、次式(1)

$$50/P < R \quad (1)$$

を満たすことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 開口部を有する有底円筒形容器と、前記容器内に収納されたリチウムイオンを吸収・放出する正極と、

前記容器内に収納されたリチウムイオンを吸収・放出する負極と、

前記正極と前記負極の間に配置されたセパレータと、前記容器内に収容された非水電解液と、

前記容器の前記開口部に配置され、PTC素子を有する封口部材とを具備した非水電解液二次電池であって、前記PTC素子は、25℃における直流抵抗をR(mΩ)とし、前記二次電池の公称容量をP(Ah)とした際に、次式(1)

$$50/P < R \quad (1)$$

を満たすことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記封口部材は、端子を兼ねる第1の蓋体と、第2の蓋体とを有し、前記PTC素子は前記第1蓋体と前記第2蓋体の間に配置されることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記PTC素子は、次式(2)を

$$50/P < R < 167/P \quad (2)$$

満たすことを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記PTC素子は、次式(3)を

$$70/P < R < 120/P \quad (3)$$

満たすことを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記PTC素子は、作動温度が70℃～150℃の範囲内であることを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記公称容量Pは、0.5Ah～5Ahの範囲内であることを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 前記正極は、 Li_xMO_2 （但し、Mは1種以上の遷移金属であり、xは $0.05 < x < 1.10$ である）で表されるリチウム複合酸化物と、 $Li_xM_2O_4$ （但し、Mは1種以上の遷移金属であり、xは $0.05 < x < 1.10$ である）で表されるリチウム複合酸化物とから選ばれる少なくとも1種の酸化物を含むことを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の

【特許請求の範囲】

【請求項9】 前記負極は、メソフェーズピッチ系炭素質物を含むことを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 前記非水電解液は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解された電解質とを含み、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエ

10 タン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、スルホラン及びジメチルスルホキシドから選ばれる少なくとも1種の溶媒を含むことを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 前記電解質は、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 及び $[LiN(CF_3SO_2)_2]$ から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことを特徴とする請求項10記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は過大電流通電時に電流経路を遮断する機能を有するPTC素子を備えた非水電解液二次電池に関するものである。特に、前記PTC素子を改良した非水電解液二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池という非水電解液を使用した二次電池がニッケルカドミウム二次電池や、ニッケル水素二次電池に比較し、エネルギー密度が高く、また3V以上の高い電圧を示すという特徴を有することから、携帯電子機器の電源として広く使用されるようになってきた。

【0003】 ところが、このような二次電池は、過大電流による充電、過大電圧による充電（以下、これらの充電を併せて過充電と称する）を行うと、電極群を構成する正極や負極の化学変化や、非水電解液の分解により電池内圧が上昇し、電解液の漏液、電池の破裂や発火等に至る恐れがある。

【0004】 このようなことから、従来より、電池内圧が上昇した際に電池内圧を低減させて電池の破裂を防止するための安全弁機構、電池内圧の上昇を検知して電池内圧の原因となる過大電流を遮断するための電流遮断機構や、電池温度の上昇を検知して過大電流を遮断するためのPTC素子等の導入が行われている。

【0005】 例えば公称容量が650mAh、1250mAhの非水電解液二次電池においては、25℃での直流抵抗が40mΩ、30mΩ程度のPTC素子がそれぞれ使用されている。

【0006】 これらの対策の目的は全て同一であるにも拘らず、それぞれの機構・素子の動作原理が異なるため

に動作に至るまでの時間、温度、電流範囲が違つてお
り、これらのバランスをとるために多くの試作検討が必
要となる場合が多く、製品開発のネックとなっていた。
また、非水電解液二次電池に3C以上の大電流による充
電を行つた場合の電流遮断は、おおむねPTC素子によ
つてなされる。このため、PTC素子の最適化は、細心
の注意を払う必要があり、そのうえ、通常、PTC素子
の形態が電池寸法によって制限をうけるため、困難を極
めることが多い。

【0007】一方、公開特許公報の特開平5-7449
3号の特許請求の範囲には、Li, Coを主成分とする
複合金属酸化物を正極活性物質とし、炭素質材料を負極活
性物質とする二次電池であつて、前記二次電池に作動温度
が140℃以下であり、感應温度係数が-10~-13
0の範囲にあるPTC素子を装着することを特徴とする
安全素子付き二次電池が開示されている。また、前記公
報には、前記PTC素子を用いると、2C程度の大電流
で充電を施した際の破裂を未然に防止できると記載され
ている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PTC
素子を改良することにより、過充電、特に3C以上の
過大電流での充電に対する安全性が向上された非水電解
液二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によると、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、リチウムイオンを吸
蔵・放出する負極と、非水電解液と、PTC素子とを具備した非水電解液二次電池であつて、前記PTC素子
は、25℃における直流抵抗をR(mΩ)とし、前記二次電池の公称容量をP(Ah)とした際に、次式(1)
50/P < R
(1)

を満たすことを特徴とする非水電解液二次電池が提供さ
れる。

【0010】本発明によると、開口部を有する有底円筒形容器と、前記容器内に収納されたリチウムイオンを吸
蔵・放出する正極と、前記容器内に収納されたリチウム
イオンを吸蔵・放出する負極と、前記正極と前記負極の
間に配置されたセバレータと、前記容器内に収容された
非水電解液と、前記容器の前記開口部に配置され、PTC
素子を有する封口部材とを具備した非水電解液二次電池
であつて、前記PTC素子は、25℃における直流抵抗をR
(mΩ)とし、前記二次電池の公称容量をP(Ah)とした際に、次式(1)
50/P < R
(1)

を満たすことを特徴とする非水電解液二次電池が提供さ
れる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液
二次電池の一例である円筒形非水電解液二次電池の一例

を図1を参照して詳細に説明する。例えば負極端子を兼
ねる有底円筒状の金属(例えば軟鋼)製容器1は、上端
を内方に折り曲げることにより形成された折曲部2と、
前記折曲部2の下方に形成された内方に突出した形状の
段部3とを有する。前記容器1のうち、前記段部3より
上方が開口部である。前記容器1内には、正極4とセバ
レータ5と負極6とを積層してスパイラル状に捲回する
ことにより作製された電極群7が収納されている。非水
電解液は、前記容器1内に収容されている。絶縁板8

10は、前記容器1の底部に配置され、前記電極群7の前記
正極4が前記負極端子を兼ねる容器1と電気的に接觸す
るのを防止している。前記電極群7の負極6と前記容器
1内の底部は、図示しない負極リードによって接続され
ている。防爆機構及び正極端子を兼ねる封口部材9は、
例えばポリプロピレンのような合成樹脂からなる絶縁ガ
スケット10と、正極端子を兼ねる第1の蓋体11と、
防爆機構を有する第2の蓋体12と、PTC素子13とを備
える。前記絶縁ガスケット10は、有底円筒形状をなし、底部に円形穴14を有する。前記PTC素子13
20は、前記第1蓋体11と前記第2蓋体12の間に配置さ
れている。前記第1蓋体11、前記第2蓋体12及び前
記PTC素子13は、前記絶縁ガスケット10内に配置
されている。このような絶縁ガスケット10は、前記容
器1の前記段部3に載置され、前記容器1の前記折曲部
2、前記開口部及び前記段部3により圧縮されている。
すなわち、前記第1蓋体11、前記第2蓋体12及び前
記PTC素子13は、前記容器1内の前記折曲部2と前
記段部3とにより囲まれた空間内に前記絶縁ガスケット
10を介してかしめ固定されている。

30【0012】前記第2の蓋体12は、金属製(例えばアル
ミニウム)の皿状封口板15と、可撓性薄膜から形成
された弁膜16と、金属製(例えばステンレス)補強板
17とを有する。前記皿状封口板15は、前記電極群7
と対向して配置されている。前記弁膜16は、前記封口
板15上に配置されている。前記補強板17は、前記弁
膜16上に配置され、前記封口板15周縁を内側に折り
曲げて形成した環状部18により挟持されている。前記
PTC素子13は、前記封口板15の環状部18上に配
置されている。前記PTC素子13は、リング状のPT
40C素子部19の両面にリング状の集電部20a, 20b
が積層された構造を有する。前記第1の蓋体11は、帽
子形状で、例えばステンレスのような金属からなる。前
記第1の蓋体11は、前記PTC素子13の集電部20
a上に周縁部を当接して配置されている。前記封口板1
5、前記補強板17、前記PTC素子13および前記第
1蓋体11には、それぞれガス抜き孔21、22、2
3、24が開口されている。正極リード25は、一端が
前記電極群7の正極4に接続され、他端が前記封口部材
11の前記封口板15の下面に接続されている。

50【0013】前記正極4、負極6、セバレータ5、非水

電解液及びPTC素子13について説明する。

1) 正極3

前記正極3としては、例えば、活物質としてリチウムイオンを吸収・放出する正極材料、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を正極集電体に塗布、乾燥、プレスしてすることにより作製される。

【0014】前記正極材料は、 $L_i x MO_2$ 、但し、Mは1種以上の遷移金属であり、MはCo及び/またはNiであることが好ましく、xは $0.05 < x < 1.10$ である、で表されるリチウム複合酸化物、 $L_i x M_2 O_4$ 、但し、Mは1種以上の遷移金属、MはMnであることが好ましく、xは $0.05 < x < 1.10$ である、で表されるリチウム複合酸化物を挙げることができる。具体的には、 $L_i Co O_2$ 、 $L_i Ni O_2$ 、 $L_i Mn_2 O_4$ 、 $L_i x Ni_y Co_{(1-y)} O_2$ 、ただし、x、yは、 $0.05 < x < 1.10$ 、 $0 < y < 1$ をそれぞれ示す、で表される複合酸化物を挙げることができる。

【0015】かかる複合酸化物は、例えば、リチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下で600°C~1000°Cで焼成することによって作製することができる。また、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成が可能である。

【0016】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPD)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0017】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔等を用いることが好ましい。

2) 負極5の構成

前記負極5は、具体的には次のような方法により作製される。すなわち、前記負極5は、活物質としてリチウムイオンを吸収・放出する負極材料及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を負極集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製される。

【0018】前記負極材料としては、例えば、炭素質物、金属リチウム、リチウム合金、金属間化合物、ポリアセチレン、ポリビロール等を挙げることができる。前記炭素質物としては、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど)、グラファイト類(天然グラファイト、人造グラファイト、繊維状グラファイト、球状グラファイトなど)、ガラス状炭素類、有機高分子化合物(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成したもの)、特に、メソフェーズピッチ系炭素が好ましい。前記メソフェーズピッチ系炭素の中でも、2500°C以上で黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維、2500°C以上で黒鉛化

したメソフェーズ球状カーボンが良い。このような炭素織維や、球状カーボンを含む負極は、容量が高くなるために好ましい。

【0019】前記炭素質物は、示差熱分析で700°C以上に発熱ピーク、より好ましくは800°C以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の(101)回折ピーク(P_{101})と(100)回折ピーク(P_{100})の強度比 P_{101} / P_{100} が0.7~2.2の範囲にあることが好ましい。このような炭素質物を含む負極はリチウムイオンの急速な吸収・放出ができるため、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0020】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPD)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0021】前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

3) セパレータ4

前記セパレータ4は、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等から形成することができる。

4) 非水電解液

この非水電解液としては、非水溶媒に電解質(リチウム塩)を溶解させたものが用いられる。

【0023】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネート、例えばジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート、ジメトキシエタン(DME)やジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン(THF)や2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)などの環状エーテルやクラウンエーテル、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)などの脂肪酸エステル、アセトニトリル(AN)などの窒素化合物、スルホラン(SL)やジメチルスルホキシド(DMSO)などの硫黄化合物を挙げることができる。

【0024】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム($L_i ClO_4$)、六フッ化リン酸リチウム($L_i PF_6$)、ホウフッ化リチウム($L_i BF_4$)、六フッ化砒素リチウム($L_i AsF_6$)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム($L_i CF_3 SO_3$)、ビストリフル

オロメチルスルホニルイミドリチウム [LiN(CF₃SO₂)₂]などのリチウム塩を挙げることができる。中でも、LiPF₆及び/またはLiBF₄からなる電解質として用いると良い。このような電解質を含む非水電解液を備えた非水電解液二次電池は、過充電時の安全性をより向上することができる。

【0025】前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.1モル/l～3.0モル/lの範囲にすることが好ましい。

5) PTC素子13

前記PTC素子13は、次式(1)を満たす。

$$[0026] 50/P < R \quad (1)$$

ここで、R(mΩ)は、前記PTC素子の25℃における直流抵抗であり、P(Ah)は、前記PTC素子を有する非水電解液二次電池の公称容量を示す。なお、前記公称容量P(Ah)は、前記二次電池の理論容量を意味する。

【0027】前記直流抵抗R(mΩ)は、直流電流に対する抵抗である。前記直流抵抗R(mΩ)は、4線式抵抗測定器により測定することができる。この測定は、前記測定器にPTC素子を直立させた状態で保持させて行う。また、リング状のPTC素子13の場合、図2に示すように、測定点は、PTC素子の両面とも下半分の部分、すなわち、図2において斜線で示す領域、に設定する。なお、4線式抵抗測定器としては、ヒューレットパッカード(Hewlett Packard)社製で、商品名がHP3456Aのものか、もしくはこれと同等器を用いると良い。

【0028】前記PTC素子は、Positive Thermal Coefficient特性(PTC特性)を有する。このようなPTC素子における温度と直流抵抗値の対数との関係の一例を図3に示す。図3に示すように、前記PTC特性を有するPTC素子は、ある一定温度(T₀)に上昇するまでは低い抵抗値(R_L)を示し、この温度(T₀)を越えると急激に抵抗値が増大し、温度T₁以上では高抵抗(R_H)を示し、再び温度が先の温度(T₀)まで低くなると低抵抗(R_L)を示すPTC素子を意味する。また、前記PTC素子の抵抗値が前記低抵抗値(R_L)と前記高抵抗値(R_H)の中間の抵抗値(R_t)に到達するときの温度を作動温度T(℃)という。

【0029】前記作動温度T(℃)は、70～150の範囲にすると良い。これは次のような理由によるものである。前記作動温度Tを70℃未満にすると、前記二次電池に異常発熱が生じていないにもかかわらず、前記PTC素子が作動して電池の機能が停止する恐れがある。一方、前記作動温度Tが150℃を越えると、過充電時における温度上昇や、内圧上昇を抑制することが困難になる場合があり、破裂や、発火を生じる恐れがある。また、破裂や、発火を生じなくとも、前記二次電池は、過

充電の毎に繰り返し高温に晒されることとなるため、正極や負極が熱により劣化する可能性が高くなる。より好ましい作動温度T(℃)は、80～130の範囲である。

【0030】前記PTC素子の前記PTC素子部は、例えば、セラミックス、PTC特性を有する導電性ポリマーから形成することができる。特に、かしめ固定の際にPTC素子にひび割れ等の破損が生じるのを回避する観点から、前記導電性ポリマーが良い。

【0031】かかる導電性ポリマーを含むPTC素子部は、例えば、導電性のカーボンと、ポリオレフィンやフッ素樹脂のような温度変化によって膨脹収縮を繰り返すポリマーとを適量混合し、これらを放射線架橋させることにより作製することができる。このようなPTC素子は、平常状態では前記ポリマー中に分散されたカーボンが導電バスを形成して低抵抗を示し、温度が前記ポリマーの融点以上になると、前記ポリマーの体積膨脹が生じるために前記カーボンによる導電バスが切断され、高抵抗を示し、再び温度が低下すると前記ポリマーが凝固して前記カーボンによる導電バスが形成され、低抵抗を示す性質を有する。このようなPTC素子部を有するPTC素子としては、レイケム社製の商品名がLTPシリーズのPTC素子等を挙げることができる。このPTC素子の抵抗変化率は、10⁴～10⁶倍の範囲である。

【0032】前記PTC素子の前記集電部は、例えば、ニッケルから形成することができる。本発明者らは、3C以上の大電流による充電時のPTC素子の動作メカニズムを解析することによって、前記(1)式を満たすPTC素子を備えた非水電解液二次電池が過充電時、特に3C以上の大電流による充電時の安全性を向上できることを見出だした。

【0033】すなわち、3C以上の大電流による充電時におけるPTC素子の動作メカニズムが以下の(a)～(d)の特徴を有することがわかった。

(a) 前記充電を行うと、はじめのうち電池温度は徐々に上昇し、ある充電量を越えた時点から急上昇すること。

【0034】(b) PTC素子は、電池の容器内の電極群の発熱と共に、通電されている電流による自己発熱により加熱され、これにより抵抗が急上昇する温度に至ること。

【0035】(c) 非水電解液二次電池においては、通常、大電流による充電の際、容器内の電極群の発熱量のほうがPTC素子の発熱量に比べて圧倒的に大きくなる。しかしながら、電極群の発熱は容器のような各種電池構成部品を伝達してからPTC素子へと伝わるため、PTC素子の温度上昇へ与える影響は自己発熱に比べて小さなものとなること。

【0036】(d) 電池寸法が大きくなるほど、PTC素子の作動が遅くても安全性を確保できること。これ

らの知見から、過充電のような異常条件下で PTC 素子を迅速に作動させるためには、従来広く言われていた電池の容器内の電極群の発熱を PTC 素子へ効率良く伝える構造にするよりは、PTC 素子自身の発熱を効率よく起こさせる構造や、条件を設定する方が有効であることがわかった。

【0037】 PTC 素子の自己発熱は、通電電流によるオーム損失によるジュール発熱であることから、PTC 素子インピーダンスが大きく影響するものと考えられる。ここで、PTC 素子の 25°C における直流抵抗を R ($m\Omega$)、通電電流を I (A) とすると、PTC 素子の自己発熱は、(I) 式で表される。

$$【0037】 I^2 \cdot R \quad (I)$$

また、過充電領域における電極群の発熱は、過充電中の電池電圧および過充電により電池内部に生じた化学反応量をほぼ一定と考えると、下記 (II) 式に示すように通電電流 I (A) に比例する。

$$【0038】 I \cdot K_0 \quad (II)$$

ここで、 K_0 は通電電流を発熱量に換算するための定数である。前記 (I) 式および前記 (II) 式より求められる発熱量のうち、PTC 素子へと伝達されて PTC 素子 *

$$I^2 \cdot R \cdot K_1 + I \cdot K_2 > K_3 \cdot P \quad (IV)$$

また、充放電電流を C レートで表示すると、電池の充放電特性を検討する際に電池容量の違いを加味する必要がないため、充放電特性の検討が容易になる。このことから、前記 (IV) 式に対しても C レート表示を導入する。※

$$P^2 \cdot R \cdot K_1 + P \cdot K_2 > K_3 \cdot P \quad (V)$$

となる。前記 (V) 式において、移項し、定数をまとめることによって、下記 (VI) 式とすることができる。

$$【0043】 R > K / P \quad (VI)$$

ここで、 K は各定数 $K_1 \sim K_3$ をまとめたもの $|K| = (K_3 - K_2) / K_1$ である。

【0044】 このようにして求められた (VI) 式を満たす PTC 素子を用いることによって、つまり 25°C における直流抵抗 R ($m\Omega$) が定数 K で電池公称容量 P (Ah) を除した値よりも大きい PTC 素子を使用することによって、過充電時、特に 3C 以上の充電時の安全性を向上できることを本発明者らは見出だした。

【0045】 また、前述した $K_1 \sim K_3$ の値を検討し、かつ直流抵抗 R ($m\Omega$) が K / P 以下である PTC 素子を備えた二次電池の過充電時の現象を調べることによって、定数 K は 50 が最適であることがわかった。すなわち、25°C における直流抵抗 R ($m\Omega$) を $50 / P$ 以下にすると、過充電の際、特に 3C 以上の大電流による充電の際、通電電流による PTC 素子の自己発熱量が減少するため、PTC 素子による電流遮断に至までに要する時間が長くなる。このため、電池内部での前記過充電に伴う化学反応が進行し、電池温度上昇と共に電池内圧が上昇してしまい、封口部からの漏液や発火が生じる恐れがある。前記直流抵抗 R ($m\Omega$) を $50 / P$ よりも大き

*の温度上昇を引き起こした分が PTC 素子の動作を引き起こすものと考えられる。この量は、下記 (III) 式で表すことができる。

【0040】

$$I^2 \cdot R \cdot K_1 + I \cdot K_2 \quad (III)$$

ここで、 K_1 は、前記 (I) 式の発熱のうち実質的に PTC 素子に蓄積される熱量を求めるための定数である。また、 K_2 は、前記 (II) 式における定数 K_0 に容器内の電極群と PTC 素子との間の熱伝達率を掛け合わせたものである。

【0041】 前記 (III) 式における第 2 項 ($I \cdot K_2$) の寄与は、前記特徴 (c) で記載した通り、小さいと考えられる。前記 (III) 式より求められる発熱量がある一定値に達したときに PTC 素子が作動すると考え、この一定値を K_3 とし、また、前記特徴 (d) で説明した経験則、つまり、電池容量が大きくなると PTC 素子の作動が遅くても安全性を確保できることを考慮すれば、この一定値 K_3 は電池の公称容量 P (Ah) に比例するため、下記 (IV) 式が成立する。

20 【0042】

※1C が電池公称容量を 1 時間で充放電し得る電流値であることから、1C は 1P と同値になる。従って、前記 (IV) 式は、

$$K_3 \cdot P \quad (V)$$

くすることによって、過充電、特に 3C 以上での充電時における PTC 素子の自己発熱を促進することができるため、PTC 素子を速やかに作動させ、二次電池の電流経路を遮断することができ、過度の温度上昇や内圧上昇を未然に防止することができる。安全性をより向上する観点から、直流抵抗 R ($m\Omega$) は $70 / P$ より大きいことが好ましい。しかしながら、前記直流抵抗 R ($m\Omega$) が $167 / P$ 以上になると、高抵抗の PTC 素子を備えることによる放電時の電圧降下が顕著になる恐れがある。このような電圧降下は例えば、以下に説明するような問題点を招く。

【0046】 すなわち、直流抵抗が前述したように大きい PTC 素子を備えた非水電解液二次電池をセルラーフォーンやパーソナルコンピュータのような携帯電子機器に組み込み、大電流 (例えば 3C) で放電させると、前記 PTC 素子に起因する放電電圧の降下が顕著に生じる。例えば、抵抗が $167 / P$ の PTC 素子を使用した場合、前記電圧降下の大きさは、約 0.5 V になる。この二次電池を 3C で放電すると、平均端子電圧は、 3.5 V から先の 0.5 V を差し引いた値、つまり 3 V になる。その結果、まだ電池の容量が残っているにも拘らず、電池の端子電圧が前記携帯電子機器の過放電禁止回路の動作電圧 (例えば 3 V) を下回るため、前記回路が

作動する。このため、前記電池は容量が残っているにも拘らず放電できなくなり、結果として放電容量が低下するという問題点が生じる。小型民生用非水電解液二次電池の主たる用途である前記携帯電子機器においては、3 C以下での使用が98%を占め、そのうち1 C以下の使用が80%以上を占めている。また、前記携帯電子機器に組み込まれている過放電禁止回路の動作電圧は3 V近辺に設定されているものが多い。従って、PTC素子の直流抵抗の上限を167/Pに設定することによって、大電流で放電した際に過放電と誤認されることによって放電が中断されるのを回避しつつ、安全性を向上することができる。特に、過放電禁止回路の動作電圧が3 V近辺に設定された携帯電子機器における3 Cのような大電流での放電で放電容量が低下するのを回避することができる。また、この大電流放電特性をより向上する観点から、直流抵抗R(mΩ)は120/Pより小さい方が好ましい。特に、優れた大電流放電特性を保持しつつ、安全性をより向上する観点から、次式(2)を満たすPTC素子を用いるのが良い。

【0047】 $70/P < R < 120/P$ (2)

なお、前記(VI)式は、前述した式導出過程で説明したように、PTC素子の自己発熱が所望の割合で素子作動に寄与するとの仮定に基づいて導き出されている。公称容量が40Ah以上の電気自動車用の大型非水電解液二次電池では、電池容量に対する表面積が小さく、過充電時に容器内の電極群が発熱すると、前記電極群の中心附近の熱が外部に放出されずにそのまま蓄積され、この熱によりPTC素子が加熱される。このため、前記PTC素子は、自己発熱を生じる前、あるいは自己発熱が生じてから僅かの間に、高抵抗を示す温度まで加熱されるものと考えられる。つまり、大型非水電解液二次電池においては、電極群の発熱の素子作動への寄与がPTC素子の自己発熱の寄与に比べて十分に大きいと考えられるため、PTC素子の自己発熱の寄与を考慮した前記式(1)を満たすPTC素子より低抵抗のPTC素子にても過充電時の安全性を確保することが可能となる場合が生じる。

【0048】従って、前記二次電池の公称容量P(Ah)は、0.5~5Ahの範囲にすることが好ましい。このような範囲の公称容量を有する非水電解液二次電池においては、過充電時の容器内の電極群の発熱が適度に外部に放出され、PTC素子の自己発熱がPTC素子作動に高い割合で寄与するため、前記式(1)を満たすPTC素子を用いることによって高い安全性を確保することができる。より好ましい公称容量P(Ah)は、0.5~3Ahの範囲である。

【0049】また、電極群として正極と負極をその間にセパレータを介在して交互に積層された積層物を用いる場合にはその厚さ、また、電極群として正極と負極とをその間にセパレータを介在して渦巻状に捲回すること

により作製されたものを用いる場合にはその直径を0.5~4cmの範囲にすることが好ましい。このような厚さもしくは直径を有する電極群を備えた非水電解液二次電池は、過充電時の前記電極群の発熱を適度に外部に放出させることができるために、前記式(1)を満たすPTC素子を用いることによって高い安全性を確保することができる。

【0050】以上説明したように、本発明に係る非水電解液二次電池は、25℃における直流抵抗R(mΩ)が次式(1)を満たすPTC素子を備える。

$50/P < R < 167/P$ (1)

(1)式において、P(Ah)は、前記PTC素子を有する非水電解液二次電池の公称容量を示す。

【0051】このような二次電池は、過充電、特に3C以上での充電時の際、この充電電流によるPTC素子の自己発熱量を増加させることができるために、前記PTC素子の温度を短期間で作動温度まで上昇させることができる。その結果、前記二次電池の温度が比較的低いうちに前記二次電池の電流経路を前記PTC素子によって遮断することができるため、過度の温度上昇や内圧上昇を未然に防止することができ、安全性を向上することができる。

【0052】また、前記PTC素子が次式(2)

$50/P < R < 167/P$ (2)

を満たすことによって、優れた放電特性を保持しつつ、特に大電流で放電した際に過放電と誤認されて放電が中断されるのを防止しつつ、過充電の際の安全性を向上することができる。

【0053】なお、前述した図1においては、円筒形非水電解液二次電池に適用した例を説明したが、本発明に係る非水電解液二次電池は角形構造のものにも適用することができる。この例を図4に示す。例えば軟鋼からなる負極端子を兼ねる有底矩形筒形の容器31内には、電極群32が収納されている。前記電極群32は、正極33、セパレータ34および負極35の積層物を渦巻状に巻回して構成されている。なお、前記電極群32は筒形の電極カバー36に収納されている。非水電解液は、前記容器31内に収容されている。前記正極33は、前述した正極集電体の両面に正極合剤33a、33bを形成した構造を有する。このような正極33は、例えば、前記集電体の両面に前述した正極材料を含む懸濁物を塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製することができる。一方、前記負極35は、負極集電体の両面に負極合剤35a、35bを形成した構造を有する。このような負極35は、例えば、前記集電体の両面に前述した負極材料を含む懸濁物を塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製することができる。

【0054】中央に円形穴37およびこの穴37に隣接した個所に矩形状の圧力開放用孔38がそれぞれ開口された例えれば軟鋼からなる封口体39は、前記容器31の

上端開口部にレーザ溶接により気密に取り付けられている。例えば高クロム鋼からなる正極端子ピン40は、前記封口体39の前記穴37内にその上下端が前記封口体39の上下面から突出するように挿入されていると共に、前記穴37に充填されたガラス製絶縁材41によりハーメティクシールされている。前記正極端子ピン40は、リード42により前記電極群32の正極33と接続されている。

【0055】例えばステンレスからなる矩形状の薄板43は、前記封口体39の上面に前記圧力開放用孔38を塞ぐようにレーザ溶接により気密に取り付けられている。直線部およびこの両端をV字型にした形状を有する切り込み溝44は、前記薄板43に形成されている。PTC素子45は、ニッケル製の帯状接続タブ46を介して前記容器1の底面に固定されている。前記PTC素子45は、矩形板状のPTC素子部47の両面に矩形板状の集電部48a, 48bが積層された構造を有する。例えばステンレスからなる矩形板状の負極端子板49は、前記PTC素子45の集電部48bの下面に取付けられている。熱収縮性樹脂からなる外装チューブ50は、前記容器31の外周面、前記容器31の底面周縁および前記封口体39の上面周縁を被覆している。なお、前述した図4においては、PTC素子は、容器の底部に配置したが、容器の側面に配置しても良い。

【0056】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

実施例1

＜負極の作製＞繊維状グラファイトであるMCF（メンフェーズカーボンファイバー）87重量%と、導電助剤として導電性グラファイト10重量%と、結着剤（スチレンブタジエンゴムを1.7重量%とカルボキシメチセルロースを1.3重量%）とを水を溶剤にして混練し、ペーストとしたものを銅箔へ塗布し、乾燥、プレスを行うことにより負極を作製した。

＜正極の作製＞一方、リチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）粉末97.6重量%、アセチレンブラック1.2重量%、グラファイト1.2重量%及びフッ素ゴム2重量%とに酢酸エチルとエチルセロソルブの混合溶液を加えて混合し、アルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスを行うことにより正極を作製した。

【0057】得られた正極及び負極の間にポリエチレン製の多孔質セパレータを介在し、渦巻状に捲回することにより直径が16mmの電極群を作製した。

＜封口部材の作製＞前述した図1および図2に示すようなリング形状をなし、外径が14.5mmで、内径が6mmで、25°Cにおける直流抵抗Rが7.8mΩで、作動温度Tが110°CのPTC素子（レイケム社製；商品名LTPシリーズ）を用意した。なお、PTC素子の25°Cにおける直流抵抗Rは、ヒューレットパッカード（Hewlett Packard）社製で、商品名がHP3456Aの4線式抵抗測定器により測定した。測定は、前記測定器内に前記PTC素子を直立させた状態で行った。また、測定点は、前記PTC素子の両面とも下半分に設定した。前記PTC素子を用いて前述した図1に示す構造を有する防爆機構及び正極端子を有する封口部材を組み立てた。

＜電池の組み立て＞有底円筒形をなし、直径が17mmで、高さが50mmで、ニッケルメッキが施された軟鋼製の容器内に前記電極群を収納し、エチレンカーボネート及びメチルエチルカーボネートの混合溶媒へLiPF₆を1mol/1溶解させたものを非水電解液として前記容器内に収容した。前記容器の開口部に前記第1の蓋体、前記PTC素子及び前記第2の蓋体を前記絶縁ガスケットを介してかしめ固定することによって前述した図1に示す構造を有し、公称容量が650mAhの17500型の円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

実施例2

PTC素子の前記直流抵抗Rを100mΩにすること以外は、実施例1と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

比較例1

PTC素子の前記直流抵抗Rを23mΩにすること以外は、実施例1と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

比較例2

PTC素子の前記直流抵抗Rを41mΩにすること以外は、実施例1と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

比較例3

PTC素子の前記直流抵抗Rを64mΩにすること以外は、実施例1と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0058】得られた実施例1～2及び比較例1～3の二次電池について、組み立て後、2日間静置した後、電池電圧が4.2Vになるまでは1Cの定電流で、4.2Vに達してからは4.2Vの定電圧で合計5時間充電することにより初充電を施した。

【0059】初充電が施された実施例1～2及び比較例1～3の二次電池について、3C(1.95A), 4C(2.6A), 5C(3.25A)の各電流で定電流充電を行うことにより過充電試験を実施し、PTC素子が作動して外観変化を生じることなく安全に電池機能が停止した場合を○、PTC素子が作動する前に封口部より漏液が生じた場合を△、PTC素子が作動する前に発火した場合を×として評価し、その結果を下記表1に示す。

実施例3

＜負極の作製＞繊維状グラファイトであるMCF（メンフェーズカーボンファイバー）87重量%と、導電助剤

として導電性グラファイト10重量%と、結着剤（スチレンブタジエンゴムを1.7重量%とカルボキシメチルセルロースを1.3重量%）とを水を溶剤にして混練し、ペーストとしたものを銅箔へ塗布し、乾燥、プレスを行うことにより負極を作製した。

＜正極の作製＞一方、リチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）粉末97.6重量%、アセチレンブラック1.2重量%、グラファイト1.2重量%及びフッ素ゴム2重量%とに酢酸エチルとエチルセロソルブの混合溶液を加えて混合し、アルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスを行うことにより正極を作製した。

【0060】得られた正極及び負極の間にポリエチレン製の多孔質セパレータを介在し、渦巻状に捲回することにより直径が17mmの電極群を作製した。

＜封口部材の作製＞前述した図1および図2に示すようなリング形状をなし、外径が15.5mmで、内径が7.5mmで、25℃における直流抵抗Rが4.2mΩで、作動温度Tが100℃のPTC素子（レイケム社製；商品名LTPシリーズ）を用意した。なお、PTC素子の25℃における直流抵抗Rは、前述したのと同様にして行った。前記PTC素子を用いて前述した図1に示す構造を有する防爆機構及び正極端子を有する封口部材を組み立てた。

＜電池の組み立て＞有底円筒形をなし、直径が18mmで、高さが65mmで、ニッケルメッキが施された軟鋼製の容器内に前記電極群および実施例1と同様な組成の非水電解液を収納した。前記容器の開口部に前記第1の蓋体、前記PTC素子及び前記第2の蓋体を前記絶縁ガスケットを介してかしめ固定することによって前述した図1に示す構造を有し、公称容量が1250mAhの18650型の円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

実施例4

* PTC素子の前記直流抵抗Rを5.7mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

実施例5

PTC素子の前記直流抵抗Rを7.8mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

実施例6

PTC素子の前記直流抵抗Rを9.0mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

比較例4

PTC素子の前記直流抵抗Rを12mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

比較例5

PTC素子の前記直流抵抗Rを31mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

20 【0061】得られた実施例3～6及び比較例4～5の二次電池について、組み立て後、2日間静置した後、前述したのと同様にして初充電を行った。初充電が施された実施例3～6及び比較例4～5の二次電池について、3C(3.75A), 4C(5A), 5C(6.25A)の各電流で定電流充電を行うことにより過充電試験を実施し、PTC素子が作動して外観変化を生じることなく安全に電池機能が停止した場合を○、PTC素子が作動する前に封口部より漏液が生じた場合を△、PTC素子が作動する前に発火した場合を×として評価し、その結果を下記表2に示す。

【0062】

【表1】

*

{50/P = 76.9 (mΩ)}

	25℃直流抵抗 (mΩ)	3C(1.95A) 過充電	4C(2.6A) 過充電	5C(3.25A) 過充電
比較例1	2.3	×	×	△
比較例2	4.1	△	△	○
比較例3	6.4	△	○	○
実施例1	7.8	○	○	○
実施例2	10.0	○	○	○

【0063】

【表2】

{50/P = 40 (mΩ)}

	25℃直流抵抗 (mΩ)	3C(3.75A) 過充電	4C(5.00A) 過充電	5C(6.25A) 過充電
比較例4	12	×	×	△
比較例5	31	×	×	○
実施例3	42	○	○	○
実施例4	57	○	○	○
実施例5	78	○	○	○
実施例6	90	○	○	○

【0064】ここで、前述した実施例1～2および比較例1～3の二次電池のPTC素子の25℃における直流抵抗R(mΩ)について検討する。これら二次電池の公称容量Pは0.65Ahである。従って、前記二次電池は、PTC素子の25℃における直流抵抗Rを50/0.65、つまり76.9mΩより大きくすれば、過充電時の安全性を向上できることとなる。表1から明らかなように、直流抵抗Rが76.9mΩより大きい、つまり前述した(1)式、 $R > 50/P$ を満たすPTC素子を備えた実施例1～2の二次電池は、3C以上の過大電流での充電の際に安全性を確保できることがわかる。これに対し、直流抵抗Rが76.9mΩ以下、つまり前記直流抵抗Rが50/P(mΩ)以下のPTC素子を備えた比較例1～3の二次電池は、前記過充電の際に、PTC素子が作動する前に封口部からの漏液や、発火を生じることがわかる。

【0065】また、前述した実施例3～6および比較例4～5の二次電池のPTC素子の25℃における直流抵抗R(mΩ)について検討する。これら二次電池の公称容量Pは1.25Ahである。従って、前記二次電池は、PTC素子の25℃における直流抵抗Rを50/1.25、つまり40mΩより大きくすれば、過充電時の安全性を向上できることとなる。表2から明らかなように、直流抵抗Rが40mΩより大きい、つまり前述した(1)式、 $R > 50/P$ を満たすPTC素子を備えた実施例3～6の二次電池は、3C以上の過大電流での過充電の際に安全性を確保できることがわかる。これに対し、直流抵抗Rが40mΩ以下、つまり前記直流抵抗が*

*50/P(mΩ)以下のPTC素子を備えた比較例4～5の二次電池は、前記過充電の際、PTC素子が作動する前に封口部からの漏液や、発火を生じることがわかる。

【0066】従って、表1及び表2から、非水電解液二次電池は前述した(1)式を満足するPTC素子を備えれば、いかなる電池寸法においても3C以上の過大電流での充電の際の破裂や、発火を回避できることがわかる。

20

実施例7

PTC素子の前記直流抵抗Rを130mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

実施例8

PTC素子の前記直流抵抗Rを152mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

実施例9

30 PTC素子の前記直流抵抗Rを185mΩにすること以外は、実施例3と同様な円筒型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0067】得られた実施例7～9の二次電池及び前記実施例4、6の二次電池について、過放電禁止回路が3Vに設定された携帯電子機器に組み込み、3C(3750mA)で放電した際の放電容量を測定し、その結果を下記表3に示す。

【0068】

【表3】

{167/P = 133.6 (mΩ)}

(25℃直流抵抗)	平均電圧(V)	放電容量(mAh)
実施例4(57mΩ)	3.37	1248
実施例6(90mΩ)	3.24	1254
実施例7(130mΩ)	3.11	1241
実施例8(152mΩ)	2.95	1048
実施例9(185mΩ)	2.90	798

【0069】表3から明らかなように、25℃における直流抵抗Rが167/P(mΩ)より小さい、つまりこ

の式にP=1.25Ahを代入して算出した133.6mΩより小さいPTC素子を備えた実施例4、6、7の

二次電池は、3C放電の際の平均放電電圧及び放電容量が高いことがわかる。一方、前記直流抵抗が $167/P$ ($m\Omega$) 以上のPTC素子を備えた実施例8～9の二次電池は、3C放電の際の平均放電電圧が過放電禁止回路の動作電圧である3Vを下回り、過放電禁止回路が放電末期に作動するため、実施例4, 6, 7に比べて放電容量が低下することがわかる。従って、表2および表3から、 $50/P < R < 167/P$ を満足するPTC素子を備えた実施例3～7の二次電池は、大電流で放電した際に過放電と誤認され、放電容量が低下するのを防止しつつ、過充電の際の安全性を向上できることがわかる。

【0070】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の非水電解液二次電池によれば、25°Cにおける直流抵抗 R ($m\Omega$) が式 $50/P < R < 167/P$ を満足するPTC素子を備えることによって、過充電、特に3C以上の過大電流での充電の際

の破裂や、発火を回避することができる等の顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

【図2】本発明に係る非水電解液二次電池に組み込まれるPTC素子の25°Cにおける直流抵抗の測定方法を説明するための平面図。

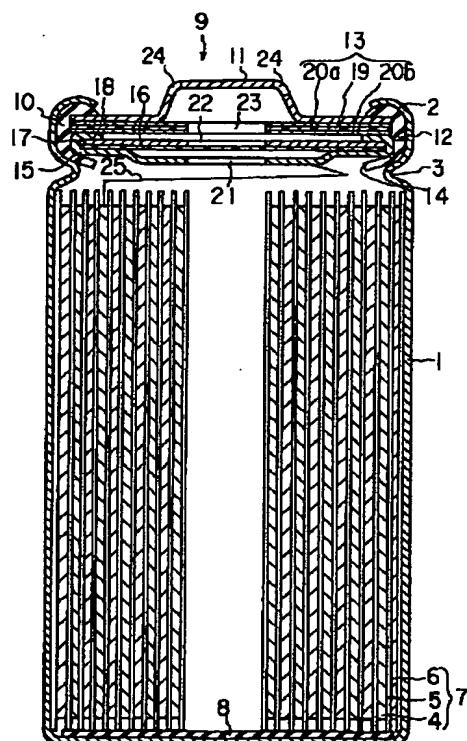
【図3】本発明に係る非水電解液二次電池に組み込まれるPTC素子における温度と直流抵抗(対数)との関係の一例を示す特性図。

【図4】本発明に係る非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

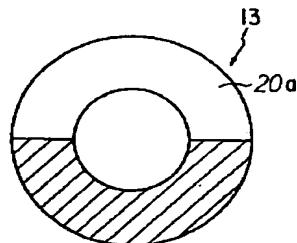
【符号の説明】

1…容器、4…正極、5…セパレータ、6…負極、9…封口部材、13…PTC素子。

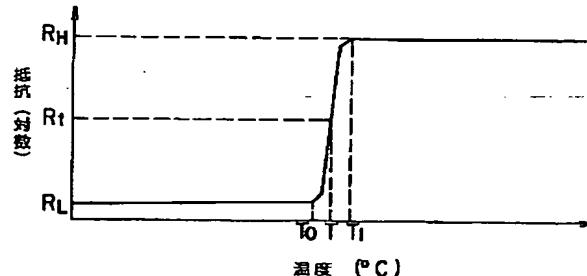
【図1】



【図2】

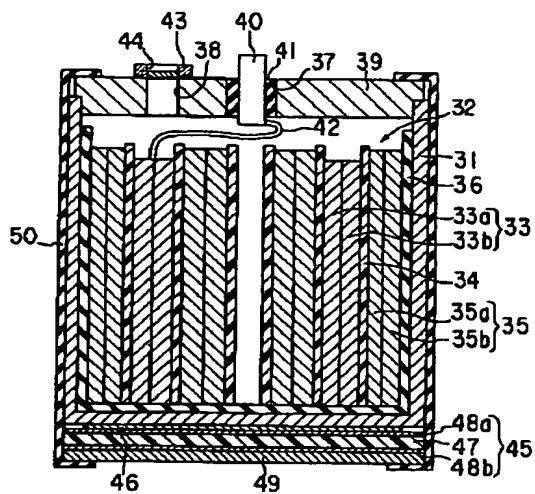


【図3】



Best Available Copy

【図4】



Best Available Copy